

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tanaman Kakao

2.1.1. Deskripsi umum

Tanaman kakao yang lebih dikenal di Indonesia dengan nama tanaman coklat, mempunyai nama latin *Theobroma cacao* L. Tanaman yang berasal dari Meksiko Selatan ini merupakan tanaman tropis, yang membutuhkan kelembaban dan temperatur agak menonjol.⁽⁷⁾ Menurut Cheesman (1947) dalam Ketaren (1981), daerah geografis penanaman kakao adalah 20° LU sampai 20° LS menyebar sepanjang katulistiwa. Secara umum tanaman kakao membutuhkan temperatur rata-rata 25° C dan kelembaban yang cukup tinggi yaitu diatas 80%. Tanaman ini dapat tumbuh di tempat dengan curah hujan 1350 mm.

Ketinggian pohon tanaman kakao dapat mencapai 8-10 m bahkan sampai 15 m, kecuali yang tumbuh tanpa naungan umumnya lebih pendek antara 3-8 m. Daun bertangkai dan berbentuk bulat telur memanjang, dengan tepi runcing. Warna daun tanaman kakao muda sangat beragam, tergantung dari jenisnya yaitu mulai dari hijau pucat, kemerah-merahan sampai pada merah tua. Sedang pada daun tanaman yang telah dewasa berwarna hijau, panjangnya bervariasi antara 25-30 cm dan lebarnya antara 7,5-10 cm. Bunga tanaman kakao bersifat "Cauliflorous" artinya bunga dan buahnya tumbuh berkelompok pada batang pokok maupun cabangnya. Bunga berkelamin 2, berbilangan 5 dan terdapat dalam berkas di ketiak atau pada

kayu yang tua. Daun kelopak bentuk lanset, panjang 6-8 mm, berwarna putih kadang-kadang keunguan dan tidak berbau. Daun mahkota panjang 8-9 mm, kuku dari dalam dengan 2 rusuk merah, helaiannya menggantung, putih kuning atau kemerahan. Tabung benang sari bentuk periuk, tiap kali 2 benang sari yang seluruhnya bersatu, berseling dengan 1 staminodium. Staminodium ungu tua dengan ujung putih. Bakal buah beruang 5. Bakal biji banyak. Buah buni bentuk telur memanjang, dengan 5 pasang rusuk, buah berwarna ungu atau kuning, panjang 12-32 cm dengan dinding tebal. (9,10)

Klasifikasi tanaman kakao adalah sebagai berikut :(10)

Divisio : Spermatophyta
 Sub divisio : Angiospermae
 Klas : Dicotyledoneae
 Sub klas : Dialypetalae
 Ordo : Malvales
 Famili : Sterculiaceae
 Genus : *Theobroma*
 Species : *Theobroma cacao* L.

Tanaman kakao terbagi atas 2 sub kelompok yaitu jenis criollo dan forastero. Hasil persilangan keduanya menghasilkan jenis trinitario yang mempunyai sifat diantara criollo dan forastero. (11) Jenis forastero ini sering disebut "bulk" atau kakao lindak. (9)

Di Indonesia, varietas tanaman kakao yang dikembangkan selain jenis "bulk" juga jenis "edel". Kakao jenis "edel" atau sering disebut kakao mulia merupakan biji kakao

yang berasal dari tanaman kakao jenis criollo dan trinitario serta hasil persilangannya.(12)

Selama ini hanya bagian biji dari tanaman kakao yang dimanfaatkan dalam industri. Lemak cokelat digunakan untuk produksi makanan cokelat seperti permen, sedang bubuk cokelat dapat dipakai sebagai minuman.(13) Dari segi fisiologis biji kakao dapat dipakai untuk obat pusing, wasir, hipotensi, obat cacing dan perangsang saraf.(14)

Pada umumnya di perkebunan, buah kakao setelah panen dan dipecah kulitnya, kulit buahnya dibiarkan berserakan atau diletakkan dalam lubang dengan maksud mengembalikan bahan organik ke dalam tanah. Dari hasil beberapa penelitian, kulit buah kakao dapat diperluas manfaatnya yaitu untuk makanan ternak dan untuk produksi peptin.(7,15)

Selama proses fermentasi biji kakao berlangsung, bakteri mencairkan pulp dan terbentuk juice kakao yang dapat digunakan sebagai bahan minuman beralkohol dan tidak beralkohol, bahan produksi gula, bahan dalam pembuatan jelli atau nata, bahan pembekuan biologis atau kimiawi pada latex.(16)

2.1.2 Komposisi buah kakao

Struktur buah kakao secara garis besar terdiri dari empat bagian yaitu kulit, plasenta, pulp dan biji. Buah kakao masak berisi 30-40 biji yang masing-masing diselimuti oleh pulp, sedangkan biji kakao terdiri atas dua bagian yaitu kulit biji meliputi 8-14% dari berat kering dan keping biji meliputi 86-90% dari berat kering.(17)

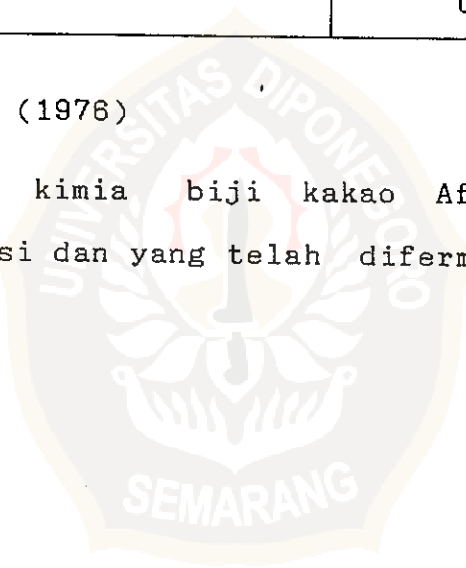
Pulp biji kakao sebagian besar terdiri atas air dan sebagian kecil gula, yang merupakan medium yang baik untuk pertumbuhan mikroba. Komposisi kimia pulp kakao disajikan pada tabel II.1.

Tabel II.1 : Komposisi kimia pulp⁽¹⁸⁾

Komponen	Kandungan (%)
Air	80 - 90
Albuminoid	0,5 - 0,7
Glukosa	8 - 13
Sukrosa	0,4 - 1,0
Pati	sedikit
Asam yang tidak menguap	0,2 - 0,4
Besi oksida	0,03
Garam-garam	0,4 - 0,45

Sumber : Nasution (1976)

Komposisi kimia biji kakao Afrika Barat yang belum difermentasi dan yang telah difermentasi disajikan dalam tabel II.2.



Tabel II.2 : Komposisi kimia biji kakao Afrika Barat⁽¹⁹⁾

Komponen	nonfermentasi (%)	fermentasi (%)
Kulit	9,63	10,74
Kecambah	0,77	0,70
Keping biji	89,60	88,56
Lemak	53,05	54,68
Air	3,65	2,13
Abu total	2,63	2,74
Nitrogen		
Total N	2,28	2,46
Protein N	1,50	1,34
Ammonia N	0,028	0,042
Amida N	0,188	0,336
Theobromin	1,71	1,42
Kafein	0,085	0,066
Karbohidrat		
Glukosa	0,30	0,10
Pati	6,10	6,14
Pektin	2,25	4,11
Serat	2,09	2,13
Selulosa	1,92	1,90
Pentosan	1,27	1,21
Mucilago dan gum	0,38	1,81
Tanin	7,54	6,15
Asam-asam		
Asam asetat	0,014	0,136
Asam oksalat	0,29	0,30

Sumber : Knapp (1937)

2.2. Pengolahan Biji Kakao

Proses pengolahan biji kakao merupakan hal yang penting dalam menentukan mutu, citarasa khas dari biji yang dihasilkan dan mengurangi atau menghilangkan citarasa yang tidak baik. Pengolahan biji kakao biasanya melalui beberapa tahapan yaitu pemecahan kulit buah, fermentasi, perendaman, pencucian dan pengeringan. Sebagian dari pengolah tidak melakukan perendaman dan pencucian untuk kakao lindak. (20)

2.2.1 Fermentasi

Salah satu tahap pengolahan biji kakao yang terpenting adalah fermentasi. Menurut Quesnel (1967) tanpa proses fermentasi maka aroma dan rasa khas kakao tidak akan terbentuk. Fermentasi dapat dikatakan mempunyai dua tujuan yaitu : (19)

- a. Eksternal fermentasi yang bertujuan untuk menghancurkan pulp yang membungkus biji kakao dengan bantuan mikrobia. Mikrobia sendiri diperoleh dari udara terbuka setelah buah dipecah, tangan pekerja, peti kayu, alat pengaduk dan dari ragi yang ditambahkan.
- b. Internal fermentasi yang bertujuan untuk mengadakan perubahan bagian dalam. Pada internal fermentasi ini perombakan struktur atau komposisi kimia dari keping biji antara lain dikerjakan oleh aktivitas enzim.

Proses fermentasi menyebabkan biji kakao mati tanpa merusak enzimnya. Dengan matinya biji maka memungkinkan terjadinya perubahan-perubahan penting di bagian keping biji yang menghasilkan calon aroma serta mereduksi komponen-komponen rasa pahit dan sepat. (17)

Beberapa faktor yang mempengaruhi proses fermentasi biji kakao antara lain : tingkat kemasakan buah, tebal lapisan biji, jumlah biji yang difermentasi, lama fermentasi, aerasi dan pengaturan aliran udara, suhu serta besar kecilnya ukuran kotak fermentasi. (22)

Waktu yang dibutuhkan untuk melakukan proses fermentasi ini berbeda-beda antara jenis kakao satu dengan yang

lainnya. Hal ini disebabkan oleh jumlah antosianin di dalam biji. (23) Waktu fermentasi kakao mulia relatif lebih singkat (cukup 3-4 hari) dibandingkan kakao lindak yang memerlukan 5-6 hari, karena kakao mulia di samping mempunyai daging biji lebih tipis juga pigmen ungu pada kakao mulia lebih sedikit (4,6 - 6,0%) dibandingkan dengan kakao lindak (7,1 - 9,1%). Akan tetapi secara pasti belum ditentukan seberapa jauh pigmen ini berpengaruh terhadap lama fermentasi yang dibutuhkan. (24)

2.2.2 Pengerinan

Pengerinan biji kakao disamping bertujuan untuk mengurangi kandungan air dari 50-55 % menjadi 6-7 %, juga untuk melanjutkan proses pembentukan calon aroma dan rasa yang dimulai sejak proses fermentasi. (25) Pengerinan biji kakao baik yang melalui proses pencucian maupun tanpa pencucian harus dilakukan secara pelan-pelan supaya proses pembentukan aroma berjalan dengan baik. (16) Jika pengerinan terlalu lambat maka jamur akan tumbuh pada permukaan biji kakao, sedangkan bila terlalu cepat maka biji kakao akan rapuh dan menghambat pembentukan citarasa. (25)

Cara pengerinan biji kakao yang banyak dilakukan adalah dengan penjemuran, dengan menggunakan alat pengering buatan atau kombinasi antara keduanya. (9)

2.3 Citarasa Kakao

Citarasa merupakan bagian terpenting dalam makanan atau minuman sebagai gabungan antara rasa (manis, masam, asin dan pahit) dan aroma dengan ciri-ciri terdiri atas

banyak komponen penyusun, tidak mempunyai nilai gizi dan bersifat labil terhadap panas.⁽³⁾ Meskipun ditentukan secara genetis, citarasa juga terbentuk selama proses pengolahan dari bahan mentah hingga menjadi produk atau selama penyimpanan. Selama proses tersebut berlangsung, senyawa primer kemungkinan hilang atau membentuk senyawa sekunder pada produk akhir yang dapat menurunkan aroma dan citarasa makanan secara keseluruhan. Aroma yang hilang selama pemrosesan kemungkinan berpindah atau ternetralisir dari aroma yang merugikan sehingga dihasilkan produk dengan aroma yang baru.⁽²⁾

Citarasa kakao yang merupakan faktor utama dalam penilaian mutu oleh De Zaan (1979) dalam Wahyudi (1988) dibagi menjadi dua kelompok besar berdasarkan komponen penyusunnya yaitu komponen yang mudah menguap (aroma) dan yang tidak mudah menguap.

2.3.1 Pembentukan aroma dalam biji kakao

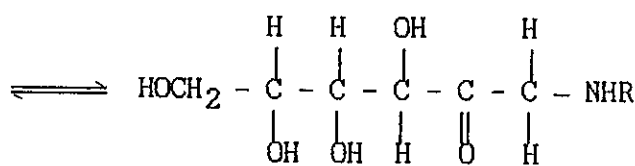
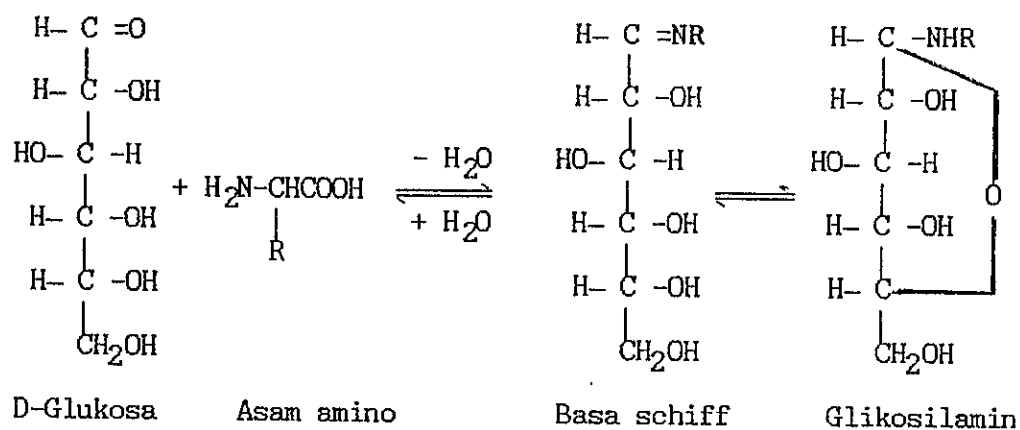
Menurut Reymond (1978), aroma dalam biji kakao dikembangkan dalam dua proses penting yaitu fermentasi dan penyangraian. Selama fermentasi terjadi beberapa perubahan kimia di dalam keping biji. Diantaranya adalah pembentukan asam amino bebas dan gula pereduksi. Pada biji kakao akan terjadi proteolisis dan sebagian hasil degradasi protein ini hilang karena terdifusi melalui kulit biji. Pemecahan protein lebih cepat daripada laju difusi hasil pemecahan, sehingga teramati adanya kenaikan kandungan nitrogen terlarut di dalam biji. Aroma terbaik biasanya dihasilkan

dari biji kakao berkadar asam amino bebas tertinggi, sehingga waktu fermentasi dapat dikatakan optimum, bila kandungan asam amino bebas dan juga kandungan gula pereduksi mencapai maksimum. Di sini gula pereduksi yang terdiri atas glukosa dan fruktosa dari hasil hidrolisis sukrosa oleh enzim invertase, ikut berperan sebagai zat pendegradasi bagi asam amino pada proses pembentukan aroma. (27,28,29)

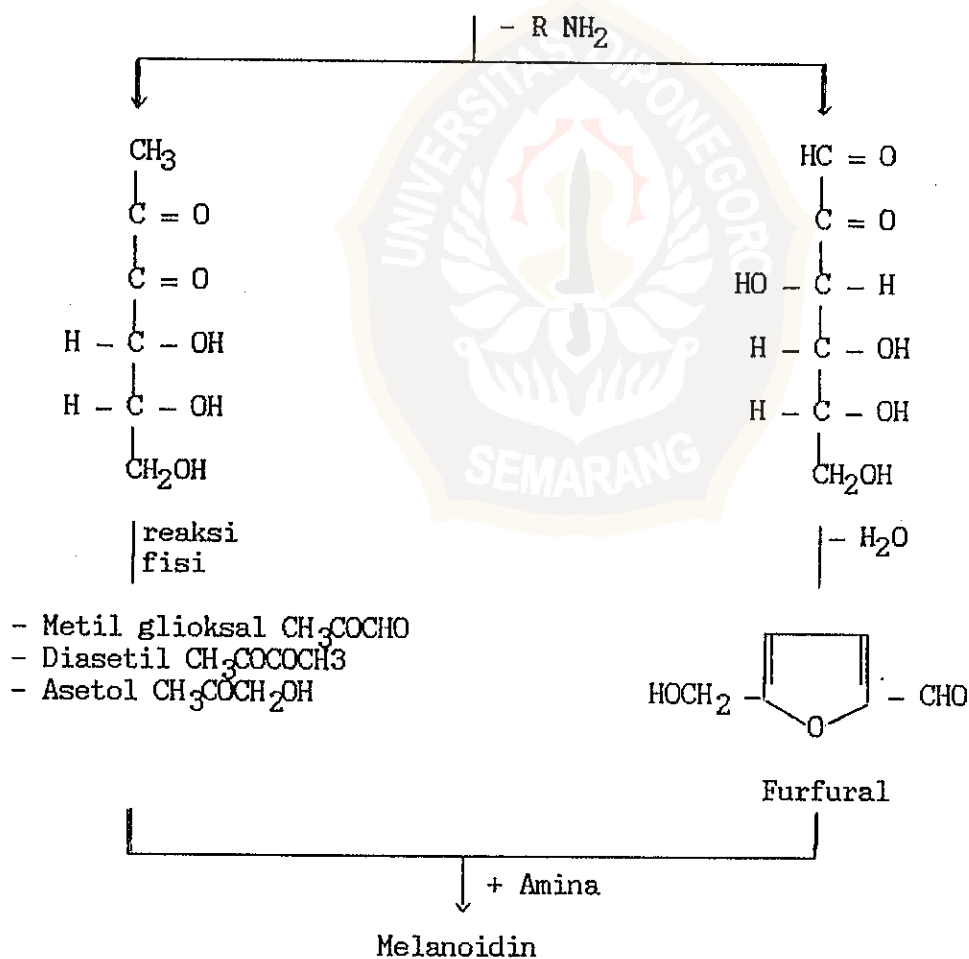
Aroma yang timbul selama proses penyangraian menurut Reymond (1978) terbentuk saat biji diberi pemanasan ringan. Mekanisme pembentukan aroma pada biji kakao selama proses penyangraian berlangsung dapat diterangkan dengan reaksi Maillard dan degradasi Strecker.

Reaksi Maillard merupakan reaksi pencoklatan non enzimatis yang ditimbulkan dari reaksi antara gula pereduksi dengan gugus amina primer baik dari asam amino, peptida maupun protein. (30) Mekanisme reaksi Maillard dapat dilihat pada gambar II.1.

Reaksi ini dimulai dengan terjadinya kondensasi antara gugus amina dari asam amino dengan gugus karbonil dari gula pereduksi, menghasilkan basa schiff yang kemudian membentuk glikosilamin. Setelah terjadi reaksi berantai melalui penataulangan Amadori akhirnya dihasilkan amino ketosa. Akhir reaksi ini akan menghasilkan senyawa-senyawa furfural yang menimbulkan aroma dan melanoidin yang berwarna coklat. (30)

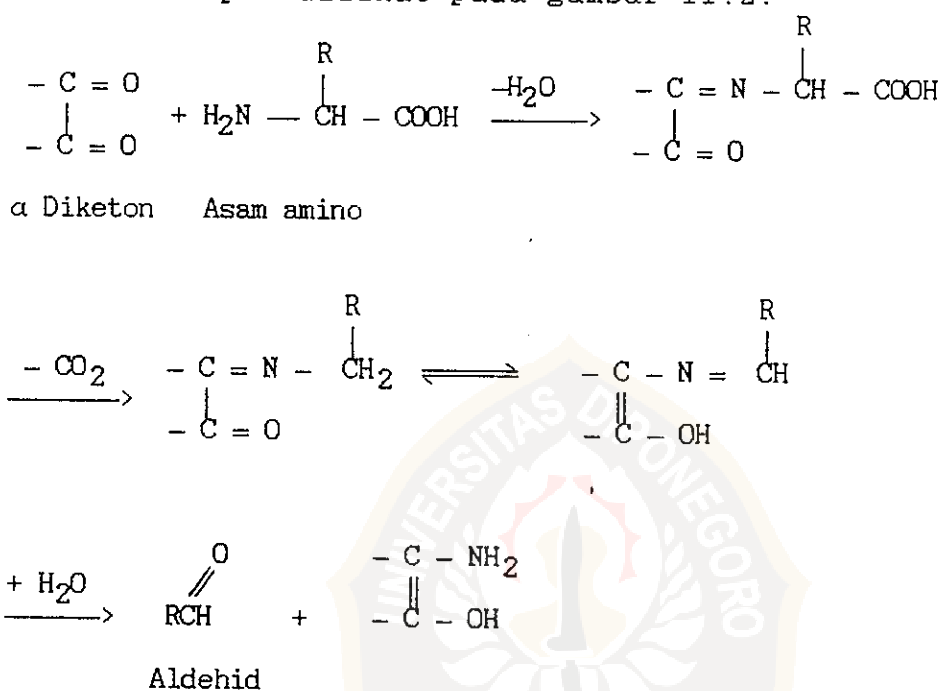


Amino ketosa (Senyawa amadori)



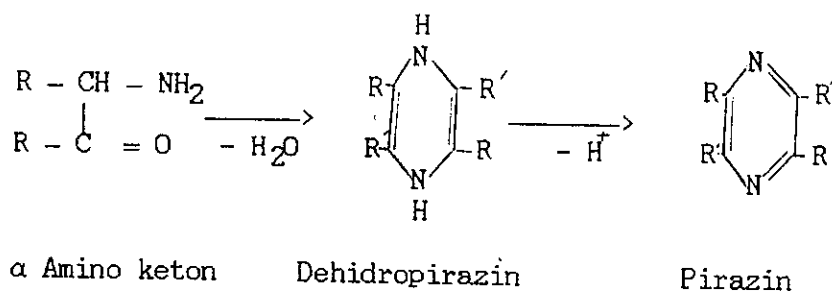
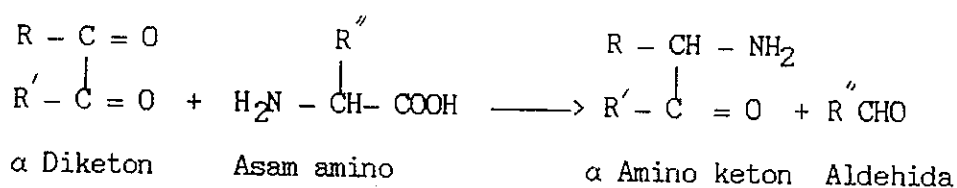
Gambar II.1 : Mekanisme reaksi Maillard^(3,30)

Aroma dalam biji kakao juga dapat terbentuk dari hasil degradasi Strecker yang merupakan sebagian dari hasil kompleks Maillard yang mengawali terbentuknya senyawa aldehid melalui kondensasi aldol. Menurut Schonberg dalam Rohan dan Stewart (1967), mekanisme reaksi degradasi Strecker dapat dilihat pada gambar II.2.



Gambar II.2 : Reaksi degradasi Strecker^(3,27,28)

Di samping senyawa aldehid yang terbentuk dari reaksi antara asam amino dan gula pereduksi pada proses penyangraian, juga terbentuk senyawa pirazin. (26) Mekanisme pembentukan senyawa pirazin dari α diketon dapat dilihat pada gambar II.3.



Gambar II.3 : Pembentukan pirazin dari α diketon⁽³⁾

2.3.2 Komponen penyusun aroma dalam biji kakao

Komponen penyusun aroma dalam biji kakao yang telah disangrai antara lain sebagai berikut : (31,32,33,34,35,36)

1. Kelompok Aldehida

Terdiri atas senyawa isovaleraldehida, isobutiraldehida, fenil asetaldehida dan benzaldehida

2. Kelompok Pirazin

Terdiri atas senyawa tetrametil pirazin, trimetil pirazin dan 2,5 dimetil pirazin

3. Kelompok Alkohol

Terdiri atas senyawa linalool, 2 fenil etanol, dan 2 metil butan (1) ol

4. Kelompok Asam Karboksilat

Terdiri atas asam isovalerat, asam butirat dan asam asetat.

2.4. Metode Isolasi, Pemisahan dan Karakteristik Komponen Penyusun Aroma

2.4.1 Isolasi senyawa aroma dengan distilasi uap

Penyulingan dapat didefinisikan sebagai pemisahan komponen suatu campuran dari dua jenis cairan atau lebih berdasarkan perbedaan tekanan uap dari masing-masing zat tersebut. (37)

Distilasi uap merupakan metoda penyulingan yang banyak digunakan untuk cairan yang tidak bercampur atau untuk yang hanya sedikit bercampur. Prinsip dasar distilasi uap adalah mengalirkan uap air ke ruangan tertutup yang berisi bahan yang akan diisolasi sehingga uap air bercampur dengan uap dalam sistem yang akan menyebabkan komponen aroma tersuling bersama uap air. (38)

Penggunaan metoda isolasi yang tepat sangat diperlukan bila komponen aroma tersebut jumlahnya cukup kecil dan terdapat dalam matriks yang susah diisolasi. Hudyono (1994) mengemukakan suatu cara alternatif isolasi senyawa aroma dengan menggunakan gabungan metode distilasi uap-mikrodistilasi yang merupakan modifikasi cara Likens dan Nickerson. Metode ini mempunyai beberapa kelebihan seperti perlakuannya sederhana, cepat, menggunakan pelarut dan sampel yang relatif sedikit.

2.4.2 Kromatografi gas

Kromatografi gas merupakan metode analisis yang cepat dan tepat untuk memisahkan campuran senyawa atsiri yang sangat sulit. Prinsip kerjanya adalah komponen yang

akan dipisahkan dibawa oleh gas pembawa melalui kolom, campuran cuplikan terbagi di antara gas pembawa dan fasa diam cair yang terdapat dalam padatan penyangga, pelarut akan menahan komponen secara selektif berdasarkan koefisien distribusinya sehingga terbentuk sejumlah pita yang berlainan pada gas pembawa, pita komponen ini meninggalkan kolom bersama aliran gas pembawa dan dicatat sebagai fungsi waktu oleh detektor.(39)

Keberhasilan suatu pemisahan sebagian besar tergantung pada pemilihan kolom. Pada kromatografi gas pemilihan fase diam cair disesuaikan dengan jenis komponen yang akan dipisahkan. Jika komponen campuran terdiri atas golongan kimia yang berbeda tetapi titik didihnya berdekatan, harus dipakai fasa cair yang berbeda kepolarannya. Dengan mengubah kepolaran pelarut, gaya antaraksi mungkin dimanfaatkan agar pemisahan terjadi.(39)

Untuk senyawa-senyawa non polar, paling baik dipisahkan dengan kolom fase cair hidrokarbon seperti lemak Apiezon. Sebaliknya untuk senyawa polar paling baik dipisahkan dengan kolom Carbowax yaitu polietilen dengan berat molekul tinggi.(40)

2.4.3. Kromatografi gas-spektrometri massa

Kromatografi gas memberikan kegunaan lebih bila dikombinasi dengan alat pelengkap pembantu yang berfungsi untuk identifikasi. Umumnya digunakan bersama-sama dengan spektrometri massa.(35)

Spektrometri massa adalah suatu teknik analisis yang berdasarkan pemisahan berkas ion-ion yang sesuai dengan perbandingan massa dengan muatan dan pengukuran intensitas dari berkas ion tersebut.⁽⁴¹⁾ Prinsip kerja dari spektrometri massa adalah menembaki bahan yang sedang diteliti dengan seberkas elektron dan secara kuantitatif mencatat hasilnya sebagai spektrum fragmen-fragmen ion positif yang disebut spektrum massa. Terpisahnya fragmen-fragmen ion positif tersebut didasarkan pada massanya.⁽⁴²⁾

